Über die

Einwirkung von Phosphoroxybromid auf secundäre aliphatische Amine.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Adolf Schall,

aus Ulm a/D.

Ulm.

J. Ebner'sche Buchdruckerei.

1898.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552726_0164

Über die

Einwirkung von Phosphoroxybromid auf secundäre aliphatische Amine.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Adolf Schall,

aus Ulm a/D.

Ulm.

J. Ebner'sche Buchdruckerei.

1898.

Referent: Herr Professor **Dr. Michaelis.**

Einleitung.

Wie überhaupt in organische Verbindungen, sowohl der Fettreihe als auch der aromatischen Reihe, anorganische Radikale eingeführt wurden, so lassen sich auch Derivate von sekundären aliphatischen Aminen erhalten, bei denen ein anorganisches Radikal, und zwar an Stelle des Iminwasserstoffes eingetreten ist. Besonders waren es die Radikale des Phosphortrichlorids, Phosphoroxychlorids und Phosphorsulfochlorids, die in neuerer Zeit von **A. Michaelis***) und seinen Schülern in sekundäre aliphatische Amine eingeführt wurden.

Im Anschluss an diese letzteren Verbindungen habe ich auf Veranlassung des Herrn **Prof. Dr. A. Michaelis** versucht, das Radikal des Phosphoroxybromids $PO\,Br_2$ — in diese Amine einzuführen, und dabei durch Einwirkung von einem Molekül Phosphoroxybromid auf zwei Moleküle des Amins Verbindungen wie z. B. $N\,(C_2H_5)_2\,PO\,Br_2$ erhalten.

Eine direkte Einwirkung dieser beiden Agentien ist nicht ratsam, da die Reaktion zu energisch und unter zu grosser Wärmeentwicklung vor sich geht, so dass sich neben dem eigentlichen Produkt viel harzartige Körper bilden. Ich verfuhr deshalb in der Art, dass ich analog den Darstellungsweisen von **Werner****) und **Gmeiner*****), welche die entsprechenden Chlorverbindungen untersucht haben, zu einer ätherischen Lösung von 1 Mol. Phosphoroxybromid 2 Mol. gleichfalls mit Aether verdünntes Amin zusetzte.

Auf diese Weise gelangte ich zu den N-Oxybromphosphinen†) des Diaethylamins, Dipropylamins und Diisobutylamins.

Während aber die N-Oxychlorphosphine dieser sekundären Amine an der Luft vollkommen beständige Körper sind, die sich leicht unter vermindertem Druck destillieren lassen, durch Alcohol nicht verändert werden und auch durch Wasser erst nach längerem Kochen eine Zersetzung erleiden, sind die analogen Oxybromphosphine viel unbeständigerer Natur. Bei längerem Stehen an der Luft färben sie sich allmählich braun und unter Zutritt von Feuchtigkeit tritt eine langsame Zersetzung ein, indem sich Bromwasserstoff, Phosphorsäure und secundäres Amin bilden. Von kaltem Wasser werden sie nur langsam

*) Ber. der D. Chem. Ges. 29. 710.
**) Jnauguraldissertation, Rostock 1896.
***) Jnaug. Dissert. Rostock 1896.
†) Nomenclatur nach A. Michaelis. Ber. der D. Chem. Ges. 27. 2556.

angegriffen, dagegen wird beim Kochen mit Wasser sehr bald eine Zersetzung herbeigeführt. Auch beim Kochen mit Alcohol werden sie zerstört Durch verdünnte Säuren und Alcalien werden sie in der Kälte langsam, beim Kochen aber sehr rasch verändert.

Im luftverdünnten Raum sind sie nicht unzersetzt destillierbar.

Die N-Oxybromphosphine haben sämtlich, ebenso wie die entsprechenden Oxychlorphosphine, einen stark aromatischen, an Campher oder an Pfeffer erinnernden Geruch, der beim Ersatz des Halogens durch organische Reste meist vollständig verschwindet, und einen brennenden bitteren Geschmack.

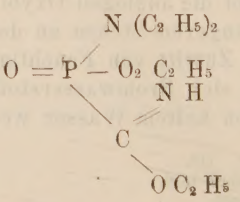
Mit aromatischen Aminen liefern sie sehr beständige und leicht krystallisierende tertiäre N-Phosphinoxyde, die am besten durch gelindes Erwärmen der molekularen Mengen von 1 Molekül Phosphin und 4 Molekülen des aromatischen Amins ohne Zusatz eines Lösungsmittels erhalten werden.

Durch stärkeres Erhitzen wird sehr leicht das aliphatische Amin abgespalten, und durch einen aromatischen Aminrest ersetzt, so dass Verbindungen wie OP $(HNC_6H_4Cl)_3$ entstehen.

Auch bei der Darstellung des Phenolesters habe ich gefunden, dass dieser Ester bei der Destillation im Vakuum eine Zersetzung erleidet in dem Sinne, dass sich vorzugsweise das bei 45° C schmelzende Triphenylphosphat OP $(OC_6H_5)_3$ bildet.

Durch Einwirkung von Cyansilber und Rhodansilber auf die N-Oxychlorphosphine versuchte ich die beiden Chloratome durch Cyan- beziehungsweise Rhodangruppen zu ersetzen, aber während mir die Darstellung des Rhodanids verhältnismässig leicht gelang, konnte ich das entsprechende Cyanid nicht erhalten. Sowohl durch Erhitzen im Oelbade oder durch mehrstündiges Kochen in Benzollösung, als auch durch Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr trat die gewünschte Reaktion nicht ein, ich erhielt vielmehr in allen Fällen wieder unverändertes Chlorid.

Dagegen konnte ich mit Cyankalium in alcoholischer Lösung eine ziemlich energische Reaktion wahrnehmen; ich erhielt aus der Lösung nach dem Abdestillieren des Alcohols sehr beständige Flüssigkeiten, die sich im Vacuum sehr leicht destillieren liessen und einen constanten Siedepunkt zeigten; bei näherer Untersuchung erwiesen sie sich aber nicht als Cyanide, sondern die Analysen lassen die Bildung von Imidoäthern wie



vermuten.

Die Rhodanverbindungen erhielt ich durch einfaches Erhitzen der Oxychlorphosphine mit Rhodansilber als rotgelbe Flüssigkeiten, die im allgemeinen ebenso unbeständig waren, wie die entsprechenden Bromverbindungen und sich im luftverdünnten Raum nicht unzersetzt destillieren liessen. In alcoholischer Lösung zeigen sie mit Eisenchlorid versetzt die charakteristische Rhodanreaction.

Versuche durch Einwirkung von Zinkaethyl die beiden Chloratome durch Aethylgruppen zu substituieren, führten zu keinem Resultate, sie ergaben aber die immerhin nicht uninteressante Thatsache, dass das Zinkaethyl auf Diaethylamin-N-oxychlorphosphin in ätherischer Lösung nicht einwirkte. Eine Reaktion trat vielmehr erst nach längerem Erhitzen der beiden Agentien ohne Zusatz eines Lösungsmittels ganz plötzlich und unter starkem Aufschäumen ein. Das Reaktionsprodukt war sehr hygroskopisch und vollkommen löslich im Wasser, es war mir aber nicht möglich, die gewünschte Verbindung daraus zu isolieren.

Mittelst der Synthese von **Michaelis** und **Reese** durch Einwirkung von metallischem Natrium auf ein Gemisch von Brombenzol und Diaethylamin-N-oxychlorphosphin, ist es mir gelungen, die Phenylgruppen an Stelle der Chloratome einzuführen und eine Verbindung herzustellen, die gegen Wasser vollständig beständig war, dagegen von heisser Salzsäure und concentrierter Natronlauge unter Bildung von Diaethylamin und Diphenylphosphinsäure zerlegt wurde.

Darstellung von Phosphoroxybromid.

Bevor ich zur näheren Beschreibung der eigentlichen Untersuchungen übergehe, werde ich kurz meine Versuche zur Darstellung des Phosphoroxybromids, sowie die von mir am zweckmässigsten erkannte Methode schildern.

Zuerst liess ich nach der Methode von **Baudrimont** *) auf ein Molekül Phosphorpentabromid allmählich etwas mehr als ein Molekül wasserfreie Oxalsäure einwirken und erhitzte. Es destillierte eine gelbgefärbte Flüssigkeit über, die beim Erkalten nahezu erstarrte und neben etwas freiem Brom vorzugsweise aus Phosphorpentabromid und Phosphoroxybromid bestand. Die Bildung von Bromerwasserstoff machte die Darstellung sehr unangenehm.

Durch Fraktionieren wurde etwas Phosphoroxybromid gewonnen, das durch Schütteln mit metallischem Quecksilber zur Bindung von hartnäckig zurückgehaltenem Brom nahezu rein wurde. Die Ausbeute ist aber eine sehr mässige.

Analog der Darstellung von Phosphoroxychlorid durch Oxydation von Phosphortrichlorid mittelst Kaliumchlorat versuchte ich nun auch Phosphoroxybromid auf diese Weise darzustellen, indem ich eine berechnete Menge einerseits von Kaliumchlorat, anderseits von Kalium-

*) Ann. Chim. Phys. [4] 2. 58.

romat in kleinen Portionen zu Phosphortribromid zugab. Es trat in beiden Fällen sofort eine Reaktion ein, indem sich die Mischung schwach erwärmte und gelb färbte, allein das Resultat war vorzugsweise Phosphorpentabromid neben nur geringen Mengen Phosphoroxybromid. Auch ein Ueberschuss von Kaliumbromat oder ein längeres Erwärmen der Mischung auf 100° C führte nicht zu dem gewünschten Ergebnis.

Am zweckmässigsten liess sich Phosphoroxybromid erhalten durch Erhitzen von Phosphorpentabromid mit Phosphorpentoxyd. Zu diesem Zwecke habe ich ein Molekül Phosphorpentoxyd und drei Moleküle Phosphorpentabromid im zugeschmolzenen Rohr während 3—4 Stunden auf 160° C erwärmt, und das Produkt durch fraktionierte Destillation gereinigt. Ich erhielt auf diese Weise ein vollständig reines, farbloses Präparat mit einem Siedepunkt von 195° C. Durch einen Ueberschuss von Phosphorpentoxyd wird die Ausbeute wesentlich erhöht, so dass ich bis zu 96% der theoretischen Menge erhielt. Die Reaktion verläuft also quantitativ nach der Gleichung:

$$3\ P\ Br_5 + P_2\ O_5 = 5\ PO\ Br_3$$

Experimenteller Teil.

Einwirkung von Phosphoroxybromid auf Diaethylamin.

Diaethylamin-N-oxybromphosphin

$$O = P \begin{matrix} -N(C_2H_5)_2 \\ -Br \\ -Br \end{matrix}$$

Zur Darstellung des primären Diaethylamin-N-oxybromphosphins liess ich 2 Moleküle (20 gr) Diaethylamin in ca. 100,0 wasserfreiem Aether gelöst, aus einem Tropftrichter allmählich unter Umschütteln zu einer Lösung von etwas mehr als einem Molekül (ca. 50 gr) Phosphoroxybromid in 200,0 wasserfreiem Aether zutropfen. Die Lösung befand sich in einem Kolben mit Sicherheitsrohr, das mit einem Chlorcalciumrohr versehen war, und auch auf dem Tropftrichter war ein Chlorcalciumrohr gesetzt, um jeden Zutritt von Feuchtigkeit auszuschliessen.

Die Reaktion trat sofort ein unter Abscheidung von bromwasserstoffsaurem Diaethylamin und unter lebhafter Wärmeentwicklung, so dass durch Einstellen des Kolbens in Eiswasser für fortwährende Kühlung gesorgt werden musste.

Nach ein- bis zweistündigem Stehen filtrierte ich vom bromwasserstoffsauren Salze ab, wusch wiederholt mit Aether nach und schüttelte die ätherische Lösung zur Entfernung von überschüssigem Phosphoroxybromid und des in Lösung gegangenen bromwasserstoffsauren Diaethylamins ein paar Mal im Scheidetrichter mit destilliertem Wasser aus. Nun wurde die erhaltene Lösung mit kohlensaurem Kalium getrocknet, und der Aether aus dem Wasserbade abdestilliert.

Es hinterblieb eine klare, gelbliche Flüssigkeit, die noch durch Spuren von bromwasserstoffsaurem Salz verunreinigt war. Um sie zu reinigen, unterwarf ich dieselbe der Destillation im Vakuum, allein schon bei 40° C trat unter Bildung weisser Dämpfe Zersetzung ein, so dass bei 17 mm Druck und 130—134° C nur einige Tropfen einer farblosen Flüssigkeit übergiengen, die aber noch stärker durch bromwasserstoffsaures Diaethylamin verunreinigt war, als das ursprüngliche Präparat. Im Rückstand konnte sehr deutlich Phosphorsäure nachgewiesen werden.

Ich versuchte nun durch Anwendung anderer Lösungsmittel, wie Benzol oder Petrolaether das Diaethylamin-N-oxybromphosphin rein zu erhalten, indem ich Phosphoroxybromid und Diaethylamin in Benzol bez. Petrolaether gelöst auf einander einwirken liess, konnte aber nicht zu dem gewünschten Ziel gelangen.

Auch ein Versuch, die aetherische Lösung, ohne sie vorher mit Wasser in Berührung gebracht zu haben, nach dem Abdestillieren des Aethers, durch fraktionierte Destillation im luftverdünnten Raum von überschüssigem Phosphorxybromid zu trennen, scheiterte an der leichten Zersetzbarkeit des Phosphins.

Ich sah mich deshalb veranlasst, eine bestmögliche Reinigung in der Weise herbeizuführen, dass ich die Flüssigkeit verschiedene Male mit absolut wasserfreiem Aether aufnahm, vom bromwasserstoffsauren Salz abfiltrierte und im Exsikkator den Aether absaugte.

Die Ausbeute betrug höchstens 10—12%.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

Brombestimmung.

0,2114 der angewandten Substanz ergaben 0,2814 Ag Br entsprechend einem Gehalt von 56,64% Br.

Phosphorbestimmung.

0,3583 der angewandten Substanz ergaben 0,1382 $Mg_2 P_2 O_7$ entsprechend einem Gehalt von 10,77% P.

Verbrennung.

0,2638 der angewandten Substanz ergaben 0,1728 CO_2 und 0,1019 H_2O entsprechend einem Gehalt von 17,73% C und 4,29% H.

Stickstoffbestimmung.

0,2827 der angewandten Substanz ergaben bei einem Barometerstand von 764 mm und einer Temperatur von 12° C 13 ccm Stickstoff entsprechend einem Gehalt von 5,48% N.

Zusammenstellung.

Berechnet:	Gefunden:
P = 11,11%	10,77%
Br = 57,35%	56,64%
C = 17,2%	17,73%
H = 3,59%	4,29%
N = 5,02%	5,48%

Das Diäthylamin-N-oxybromphosphin ist eine klare, dicke, gelbliche Flüssigkeit von stark aromatischem, an Campher erinnerndem Geruch, die sich nicht unzersetzt destillieren lässt und die schon oben erwähnten allgemeinen Eigenschaften besitzt.

Einwirkung von Parachloranilin auf Diaethylamin-N-oxybromphosphin.

$$O = P \begin{array}{l} - N\,(C_2\,H_5)_2 \\ - NHC_6\,H_4\,Cl \\ - NHC_6\,H_4\,Cl \end{array}$$

Vier Moleküle Parachloranilin wurden mit einem Molekül Diaethylamin-N-oxybromphosphin zusammengebracht und in einem Reagenscylinder auf dem Wasserbade solange erhitzt, bis die ursprünglich klare Flüssigkeit vollständig zu einer krystallinischen Masse erstarrt war. Nach dem Erkalten wurde dieselbe fein zerrieben, mit lauwarmem Wasser zur Entfernung des gebildeten bromwasserstoffsauren Salzes gewaschen und auf einem Saugtrichter wiederholt mit stark verdünnter Salzsäure und Wasser nachgespült.

Der nahezu rein weisse Rückstand wurde in heissem Alcohol aufgenommen, woraus der Körper in Form wohlausgebildeter, feiner Nadeln auskrystallisierte. Durch nochmaliges Umkrystallisieren und Trocknen auf porösen Thonplatten wurde er in vollkommener Reinheit erhalten.

Das Diaethylamindiparachloranilin-N-phosphinoxyd löst sich leicht in Alcohol und Eisessig, schwieriger in Benzol, sehr schwer in Aether, gar nicht in Wasser, und hat einen Schmelzpunkt von 184° C. Gegen verdünnte Säuren und Alkalien erwies es sich als sehr beständig.

Verbrennung.

0,2068 der angewandten Substanz ergaben 0,3907 CO_2 und 0,1036 H_2O entsprechend einem Gehalt von 51,53% C und 5,51 H.

Stickstoffbestimmung.

0,2435 der angewandten Substanz ergaben bei einem Barometerstand von 761 mm und einer Temperatur von 14° C 23,4 ccm Stickstoff entsprechend einem Gehalt von 11,32% N.

Zusammenstellung.

Berechnet:	Gefunden:
C = 51,61%	51,53%
H = 5,38%	5,51%
N = 11,29%	11,32%

Zu den nächstfolgenden Derivaten wurde an Stelle des Diaethylamin-N-oxybromphosphins die entsprechende Chlorverbindung angewandt, da letztere weniger Schwierigkeiten bei der Darstellung bietet und sich leichter in reinem Zustande erhalten lässt.

Einwirkung von Paratoluidin auf Diaethylamin-N-oxychlorphosphin.

$$O = P \begin{array}{l} - N\,(C_2\,H_5)_2 \\ - NHC_6\,H_4\,CH_3 \\ - NHC_6\,H_4\,CH_3 \end{array}$$

Ebenso wie bei der vorher beschriebenen Verbindung wurden 4 Moleküle Paratoluidin mit einem Molekül Diaethychlorylamin-N-ox-

phosphin 2—3 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, und nach dem Erkalten die starre Masse zu einem feinen Pulver zerrieben. Dieses liess ich mit viel Wasser, das mit Salzsäure schwach angesäuert war, gemischt unter öfterem Umschütteln einige Zeit stehen, filtrierte hernach ab, und nachdem genügend nachgespült war, krystallisierte ich die Verbindung aus starkem Alcohol um.

Das Diaethylamindiparatoluidin-N-phosphinoxyd krystallisierte in Form rein weisser, seideglänzender Nädelchen, deren Schmelzpunkt bei 194° C lag. Es ist unlöslich in Wasser, löst sich dagegen leicht in Alcohol und Eisessig, schwieriger in Benzol. In Aether ist es nur sehr schwer löslich.

Stickstoffbestimmung.

0,1485 der angewandten Substanz ergaben bei einem Barometerstand von 769 mm und einer Temperatur von 13° C 15,6 ccm Stickstoff, entsprechend einem Gehalt von 12,56% N.

Phosphorbestimmung.

0,2659 der angewandten Substanz ergaben 0,0889 $Mg_2 P_2 O_7$ entsprechend 9,35% P.

Zusammenstellung.

Berechnet:	Gefunden:
N = 12,69%	12,56%
P = 9,36%	9,25%

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Diaethylamin-N-oxychlorphosphin.

$$O = P \begin{matrix} -N(C_2H_5)_2 \\ -NH-NHC_6H_5 \\ -NH-NHC_6H_5 \end{matrix}$$

Da die direkte Einwirkung von Phenylhydrazin auf Diaethylamin-N-oxychlorphosphin eine sehr energische ist, liess ich die beiden Reagentien in Benzollösung aufeinander einwirken und zwar in der Weise, dass ich zu einer Lösung von 4 Molekülen Phenylhydrazin in Benzol ein Molekül des Phosphins, ebenfalls in Benzol gelöst, zusetzte. Die Reaktion trat alsbald ein und wurde zum Schluss durch ca. 1stündiges Erhitzen am Rückflusskühler unterstützt. Hierauf wurde von dem gebildeten salzsauren Salze abfiltriert, das Benzol vollständig abdestilliert, und der gelblich gefärbte Rückstand zur Entfernung von anhaftendem freien Phenylhydrazin mit schwach angesäuertem destilliertem Wasser gewaschen und auf einem Filter gesammelt.

Aus Alcohol zweimal umkrystallisiert erhielt ich die Verbindung in Form sehr feiner, weisser Nädelchen, deren Schmelzpunkt bei 142° C lag.

Stickstoffbestimmung.

0,1374 der angewandten Substanz ergaben bei einem Barometerstand von 767,5 mm und einer Temperatur von 14° C 24,4 ccm Stickstoff entsprechend einem Gehalt von 21,10% N.

Berechnet:	Gefunden:
21,02% N	21,10% N

Das Pheny hydrazid ist leicht löslich in Alcohol und Eisessig, etwas schwieriger in Benzol und Aether; in Wasser ist es unlöslich.

Einwirkung von Pseudocumidin auf Diaethylamin-N-oxychlorphosphin.

$$O = P \begin{matrix} - N\,(C_2\,H_5)_2 \\ - NHC_6\,H_2\,(CH_3)_3 \\ - NHC_6\,H_2\,(CH_3)_3 \end{matrix}$$

4 Moleküle Pseudocumidin wurden mit 1 Molekül Diaethylamine N-oxychlorphosphin solange auf dem Wasserbade erwärmt, bis das Gemisch zu einer festen bräunlichen Masse erstarrt war. Diese wurd zerrieben, mit Wasser und stark verdünnter Salzsäure gut ausgewaschen und aus Alcohol umkrystallisiert. Der Körper krystallisierte in Form weisser, feiner, wohlausgebildeter Nädelchen, die bei 202° C schmelzen.

Stickstoffbestimmung:

0,1064der angewandten Substanz ergaben bei einem Barometerstand von 757 mm und 12° C 9,8 ccm Stickstoff entsprechend 10,89% N.

Berechnet:	Gefunden:
10,85% N	10,89% N

Das Diaethylamindipseudocumidin-N-phosphinoxyd ist analog den andern Derivaten leicht löslich in Alcohol und Eisessig und schwer löslich in Aether.

Diaethylamin-N-phosphinsäure-Phenylester.

$$O = P \begin{matrix} - N\,(C_2\,H_5)_2 \\ = (OC_6\,H_5)_2 \end{matrix}$$

Den Phenylester erhielt ich durch Einwirkung von Natriumphenolat auf Diaethylamin-N-oxychlorphosphin in der Weise, dass ich zunächst die entsprechenden Mengen von wasserfreiem Phenol mit metallischem Natrium in Benzollösung erwärmte, und dann auf je 2 Moleküle Phenolnatrium 1 Molekül des Phosphins allmählich zusetzte. Dann erwärmte ich noch 3 Stunden lang am Rückflusskühler, bis die Reaktion vollständig vor sich gegangen war, filtrierte die Benzollösung vom gebildeten Natriumchlorid ab und entfernte das Benzol durch Destillation im Vacuum.

Die zurückbleibende Flüssigkeit wurde mit Wasser gewaschen und zum Schluss zur vollständigen Entfernung noch etwa vorhandenen freien Phenols die ätherische Lösung mit stark verdünnter Natronlauge geschüttelt Dann wurde über Kaliumcarbonat getrocknet und der Aether abdestilliert.

Es hinterblieb eine schwach braun gefärbte Flüssigkeit, deren Analyse folgende Resultate ergab.

Stickstoffbestimmung:

0,4749 der angewandten Substanz lieferten bei einem Barometerstand von 742 mm und einer Temperatur von 12° C 19,6 ccm N = 4,78 %.

Verbrennung:

0,2467 Substanz gaben 0,5687 CO_2 und 0,1456 H_2O entsprechend 62,87% C und 6,56% H.

Zusammenstellung:

Berechnet:	Gefunden:
N = 4,59%	4,78%
C = 62,95%	62,87%
H = 6,55%	6,56%

Der Diaethylamin-N-phosphinsäurephenylester ist leicht löslich in Benzol, Alcohol und Aether und wird von Wasser in der Kälte nicht angegriffen. Auch von Alkalien wird er erst beim Erhitzen verseift. Sein spez. Gewicht beträgt bei 15° C 1,1157.

Der Destillation im Vacuum unterworfen erleidet er Zersetzung, indem bei 15 mm unter 100° C ein paar Tropfen einer Flüssigkeit übergiengen, die nicht näher untersucht werden konnte, dagegen als Hauptmenge bei 230—240° eine klare, farblose Flüssigkeit destillierte, die nach dem Erkalten krystallinisch erstarrte, einen Schmelzpunkt von 45° C zeigte und sich als Triphenylphosphat erwies. Vielleicht ist die Zersetzung nach folgender Gleichung verlaufen:

$$3\ OP\begin{matrix} N\ (C_2H_5)_2 \\ (OC_6H_5)_2 \end{matrix} = 2\ OP\ (OC_6H_5)_3 + OP\ [N\ (C_2H_5)_2]_3$$

Einwirkung von Phosphoroxybromid auf Dipropylamin.

Dipropylamin-N-oxybromphosphin

$$O = P\begin{matrix} -\ N\ (C_3H_7)_2 \\ -\ Br \\ -\ Br \end{matrix}$$

Zwei Moleküle Dipropylamin (20 gr) wurden in ca. 100,0 Aether gelöst und zu einer Lösung von einem Molekül Phosphoroxybromid im Ueberschuss (ca 40,0) in wasserfreiem Aether in ähnlicher Weise wie bei der entsprechenden Diaethylaminverbindung tropfenweise zugesetzt. Nach einstündigem Stehen wurde die ätherische Lösung von dem ausgeschiedenen bromwasserstoffsauren Salze abgetrennt, mit destilliertem Wasser im Scheidetrichter ausgeschüttelt und nach dem Trocknen über Kaliumcarbonat der Aether auf dem Wasserbade abdestilliert. Es hinterblieb eine klare, gelbgefärbte, ölige Flüssigkeit, die noch durch Krystalle von bromwasserstoffsaurem Dipropylamin verunreinigt war. Diese wurden dadurch entfernt, dass ich die Flüssigkeit unter bestmöglichem Abschluss von Feuchtigkeit filtrierte; denn auch dieser Körper erlitt bei der Destillation im luftverdünnten Raum eine vollkommene Zersetzung.

Stickstoffbestimmung.

0,2645 Substanz gaben bei einem Barometerstand von 768 mm und 16° C 10,8 ccm Stickstoff, entsprechend 4,81% N.

Verbrennung:

0,1348 Substanz gaben 0,1136 CO_2 und 0,0689 H_2O entsprechend 22,98% C und 5,27% H.

Brombestimmung:

0,1449 Substanz gaben 0.1769 Ag Br entsprechend 51.66% Br.

Phosphorbestimmung.

0,2897 Substanz ergaben 0,1024 $Mg_2P_2O_7$ entsprechend 9,86% P.

Zusammenstellung.

Berechnet:	Gefunden:
N = 4,56%	4,81%
C = 23,45%	22.98%
H = 4,56%	5,27%
Br = 52,12%	51,66%
P = 10,10%	9,86%

Das Dipropylamin-N-oxybromphosphin bildet eine klare, gelblich gefärbte Flüssigkeit von stark pfefferartigem Geruch. Es ist leicht löslich in Aether und Bezol und besitzt sonst die schon in der Einleitung erwähnten allgemeinen Eigenschaften.

Einwirkung von Porachloranilin auf Dipropylamin-N-oxybromphosphin.

$$O = P \begin{cases} -N(C_3H_7)_2 \\ -NH\,C_6H_4\,Cl \\ -NH\,C_6H_4\,Cl \end{cases}$$

Vier Moleküle Parachloranilin wurden mit einem Molekül Dipropylamin-N-oxybromphosphin in einem Reagensglase solange auf dem Wasserbade erhitzt, bis die Masse vollständig erstarrt war. Dann wurde mit Wasser gut ausgewaschen, der Rückstand in Alcohol gelöst und durch Umkrystallisieren gereinigt. Ich erhielt so feine weisse Nädelchen, die bei 201° C schmelzen.

Phosphorbestimmung.

0,1436 Substanz gaben 0,0397 $Mg_2P_2O_7$ entsprechend 7,71% P.

Stickstoffbestimmung.

0,1356 Substanz ergaben bei einem Barometerstand von 771 mm und einer Temperatur von 15° C 12 ccm N = 10,52% N.

Berechnet:	Gefunden:
P = 7,75%	7,71%
N = 10,50%	10,52%

Das Dipropylamindiparachloranilin-N-phosphinoxyd ist leicht löslich in Alcohol und Eisessig, schwieriger in Benzol, während es von Aether fast gar nicht aufgenommen wird und in Wasser unlöslich ist.

Einwirkung von Pseudocumidin auf Dipropylamin-N-oxybromphosphin.

$$O = P \begin{array}{l} - N\,(C_3\,H_7)_2 \\ - NH\,C_6\,H_2\,(CH_3)_3 \\ - NH\,C_6\,H_2\,(CH_3)_3 \end{array}$$

Vier Moleküle Pseudocumidin und ein Molekül Dipropylamin-N-oxybromphosphin wurden in ähnlicher Weise wie die vorhergehende Verbindung zusammen erwärmt, und die festgewordene Masse nach dem Auswaschen mit Wasser aus Alcohol krystallisiert.

Das Dipropylamindipseudocumidin-N-phosphinoxyd krystallisiert in hübschen weissen Nädelchen, die bei 217° C schmelzen und dieselben Löslichkeitsverhältnisse aufweisen wie die entsprechende Aethylververbindung.

Stickstoffbestimmung.

0,1092 Substanz gaben bei einem Barometerstand von 760 mm und einer Temperatur von 11° C 9,2 ccm N = 10,05 %.

Berechnet:	Gefunden:
10,12 %.	10,05 %

Einwirkung von Phosphoroxybromid auf Diisobutylamin.

Diisobutylamin-N-oxybromphosphin.

$$O = P \begin{array}{l} - N\,(C_4\,H_9)_2 \\ - Br \\ - Br \end{array}$$

Auf eine ätherische Lösung von etwas mehr als einem Molekül Phosphoroxybromid (30,0) liess ich unter vollständigem Abschluss von feuchter Luft zwei Moleküle (20,0) gleichfalls mit Aether verdünntes Diisobutylamin einwirken. Eine Abkühlung ist hier nicht mehr notwendig, wenn das Amin nur tropfenweise zugesetzt wird. Nach einstündigem Stehen wurde die ätherische Lösung mit Wasser im Scheidetrichter geschüttelt, mit Pottasche getrocknet, und der Aether aus dem Wasserbade abdestilliert. Es hinterblieb eine weisse Krystallmasse, die aus trockenem Aether umkrystallisiert wurde.

Durch Krystallisation aus Alcohol lässt sich die Verbindung im Gegensatz zu der anologen Chlorverbindung nicht rein erhalten, da hierbei eine langsame Zersetzung eintritt.

Das Diisobutylamin-N-oxybromphosphin krystallisiert in farblosen langen flachen Nadeln, die schon bei 68° C schmelzen und im luftverdünnten Raum nicht unzersetzt destillirbar sind. Es besitzt einen sehr starken, campherartigen Geruch. Beim Erhitzen mit Wasser schmilzt es zunächst und setzt sich als schweres gelbliches Oel zu Boden, wobei es erst allmählich eine Zersetzung erleidet.

Die Ausbeute betrug auch hier nicht viel mehr als 20 %.

Brombestimmung.

0,1526 Substanz gaben 0,1701 Ag Br entsprechend 47,44% Br.

Phosphorbestimmung.

0,2251 Substanz gaben 0,0736 $Mg_2 P_2 O_7$ entsprechend 9,13% P.

Verbrennung.

0,2146 Substanz gaben 0,2271 CO_2 und 0,1065 $H_2 O$ entsprechend 28,86% C und 5,51% H.

Stickstoffbestimmung.

0,1979 Substanz gaben 7,6 ccm Stickstoff bei einem Barometerstand von 756 mm und einer Temperatur von 16° C entsprechend 4,45% N.

Zusammenstellung:

Berechnet:	Gefunden:
Br = 47,76%	47,44%
P = 9,25%	9,13%
C = 28,66%	28,86%
H = 5,37%	5,51%
N = 4,18%	4,45%

Einwirkung von Parachloranilin auf Diisobutylamin-N-oxybromphosphin.

$$\begin{array}{r} -\ N\ (C_4\ H_9)_2 \\ O = P\ -\ NH\ C_6\ H_4\ Cl \\ -\ NH\ C_6\ H_4\ Cl \end{array}$$

Wie bei den oben beschriebenen Chloraniliden wurden vier Moleküle Parachloranilin und ein Molekül Diisobutylamin-N-oxybromphosphin zusammengeschmolzen und bis zum Erstarren auf dem Wasserbade erhitzt, dann die Masse mit Wasser gut ausgewaschen und aus heissem Alcohol umkrystallisiert.

Das Diisobutylamindiparachloranilin-N-phosphinoxyd krystallisiert in Form weisser, feiner Nädelchen, die bei 217—218° C schmelzen, und löst sich leicht in Alcohol, während es in Wasser unlöslich ist.

Chlorbestimmung.

0,2535 Substanz gaben 0,1682 Ag Cl entsprechend 16,41% Cl.

Stickstoffbestimmung.

0,2866 Substanz gaben bei einem Barometerstand von 763 mm und einer Temperatur von 12° C 24 ccm N = 9,98 %.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 16,59%	16,41%
N = 9,81%	9,98%

Einwirkung von Pseudocumidin auf Diisobutylamin-N-oxybromphosphin

$$O = P \begin{cases} -N\,(C_4H_9)_2 \\ -NH\,C_6H_2(CH_3)_3 \\ -NH\,C_6H_2(CH_3)_3 \end{cases}$$

Auch diese Verbindung wurde durch Erwärmen von vier Molekülen Pseudocumidin mit einem Molekül Diisobutylamin-N-oxybromphosphin auf dem Wasserbade bis zum Erstarren der Masse, nachherigem Auswaschen mit Wasser und Umkrystallisieren aus Alcohol in Form feiner, weisser Nädelchen mit einem Schmelzpunkt von 251° C erhalten.

Verbrennung.

0,1665 Substanz gaben 0,4287 CO_2 und 0,1462 H_2O entsprechend 70,22% C und 9,76% H.

Stickstoffbestimmung.

0,2518 Substanz gaben bei einem Barometerstand von 761 mm und einer Temperatur von 12° C 20,2 ccm = 9,53% N.

Zusammenstellung:

Berechnet:	Gefunden:
C = 70,43%	70,22%
H = 9,48%	9,76%
N = 9,48%	9,53%

Einwirkung von Rhodansilber auf die N-oxychlorphosphine des Diaethylamins, Dipropylamins und Diisobutylamins.

Die Einwirkung von Rhodansilber habe ich bei allen drei Oxychlorphosphinen in übereinstimmender Weise vorgenommen, und zwar, indem ich zwei Moleküle des Rhodansilbers mit einem Molekül des Phosphins in einem **Erlemeyer**-Kölbchen zusammenbrachte, das mit einem Steigrohr versehen und mit einem Chlorcalciumrohr verschlossen war, und während 3—4 Stunden auf dem Wasserbade erwärmte. Schon bei gewöhnlicher Temperatur veränderte sich das Rhodansilber allmählich, es wurde gelb und nach längerem Erhitzen schwach braun gefärbt. Damit die Reaktion ungestört vor sich gehen konnte, wurde das Gemisch öfters mit einem Glasstabe durcheinander gerührt. Nach dem Erkalten wurde wiederholt mit wasserfreiem Aether ausgeschüttelt, vom Chlorsilber abfiltriert und der Aether wieder abdestilliert.

Auf diese Weise erhielt ich die Rhodanphosphine in Form von dicken, öligen, rötlichgelb gefärbten Flüssigkeiten von wenig hervortretendem Geruch, die nach dem Verdünnen mit Alcohol auf Zusatz von Eisenchlorid eine sehr deutliche Rhodanreaction erkennen liessen.

Beim Stehen an der Luft werden sie in ähnlicher Weise wie die analogen Oxybromphosphine verändert. Durch Wasser und Alcohol

erleiden sie in der Kälte langsam, beim Kochen rasche Zersetzung. In Aether und Benzol sind sie leicht löslich, und lassen sich im luftverdünnten Raum nicht unzersetzt destillieren.

Obwohl die Analysen nicht ganz genaue Resultate lieferten, ist doch nicht daran zu zweifeln, dass Verbindungen wie

$$O = P \begin{matrix} - N (C_2 H_5)_2 \\ = (SCN)_2 \end{matrix}$$

entstanden sind, vielmehr rühren die Fehler der Analysen von Verunreinigungen her, die eben wegen der leichten Zersetzbarkeit der Verbindungen, hauptsächlich weil sie sich im Vacuum nicht destillieren liessen, nicht vollständig entfernt werden konnten.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

Für Diaethylamin-N-oxyrhodanphosphin.

$$O = P \begin{matrix} - N (C_2 H_5)_2 \\ - SCN \\ - SCN \end{matrix}$$

Schwefelbestimmung.

I. 0,3624 Substanz gaben 0,6952 $Ba SO_4$ entsprechend 26, 35% S.
II. 0,2192 Substanz gaben 0,4216 $Ba SO_4$ entsprechend 26, 42% S.

Stickstoffbestimmung.

0,1089 Substanz gaben bei einem Barometerstand von 769 mm und einer Temperatur von 13° C 15,5 ccm = 17,02% N.

Phosphorbestimmung.

0,2441 Substanz ergaben 0,1085 $Mg_2 P_2 O_7$ entsprechend einem Gehalt von 12, 41% P.

Zusammenstellung.

Berechnet:	Gefunden:
S = 27, 24%	I. 26, 35%
	II. 26, 42%
N = 17, 87%	17, 02%
P = 13, 19%	12, 41%

Für Dipropylamin-N-oxyrhodanphosphin.

$$O = P \begin{matrix} - N (C_3 H_7)_2 \\ - SCN \\ - SCN \end{matrix}$$

Schwefelbestimmung.

0,1993 Substanz gaben 0,3458 Ba= 23,77% S.

Stickstoffbestimmung.

0,2325 Substanz gaben bei einem Barometerstand von 766 mm und einer Temperatur von 15° C 30,5 ccm Stickstoff entsprechend 15, 49% N.

Verbrennung.

0,2581 Substanz gaben 0,3421 CO_2 und 0,1362 H_2O entsprechend 36, 14% C und 5,86% H.

Phosphorbestimmung.

0,2388 Substanz gaben 0,0963 $Mg_2P_2O_7$ = 11,26% P.

Zusammenstellung.

Berechnet:	Gefunden:
S = 24,33%	23,77%
N = 15,97%	15,49%
C = 36,5%	36,14%
H = 5,33%	5,86%
P = 11,79%	11,26%

Für Diisobutylamin-N-oxyrhodanphosphin.

$$O = P \begin{cases} -N(C_4H_9)_2 \\ -SCN \\ -SCN \end{cases}$$

Schwefelbestimmung.

0,4084 Substanz ergaben 0,6225 $BaSO_4$ entsprechend 20,93% S.

Stickstoffbestimmung.

0,1868 Substanz gaben bei einem Barometerstand von 767 mm und einer Temperatur von 16° C 21,5 ccm = 13,52% N.

Berechnet:	Gefunden:
S = 22,0%	20,93%
N = 14,42%	13,52%

Einwirkung von Cyansilber auf Diaethylamin-N-oxychlorphosphin.

Wie schon in der Einleitung kurz erwähnt, ist mir die Einführung der Cyangruppen in die N-Oxychlorphosphine nicht gelungen. Ich habe die Versuche in ähnlicher Weise wie mit Rhodansilber angestellt, indem ich die nach der Gleichung:

$(C_2H_5)_2NPOCl_2 + 2\,AgCN = (C_2H_5)_2NPO(CN)_2 + 2\,AgCl$

berechneten Mengen von völlig trockenem Cyansilber im Ueberschuss und Diaethylamin-N-oxychlorphosphin in einem Erlenmeyerschen Kölbchen mit einem durch ein Chlorcalciumrohr verschlossenen Steigrohr im Oelbade auf 120—130° C erhitzte. Das Gemisch wurde öfters mit

einem Glasstabe durcheinander gerührt und solange erwärmt, bis nach 3—4stündigem Erhitzen das Cyansilber sich gelb bis braun gefärbt hatte. Nach dem Erkalten wurde verschiedene Male mit trockenem Aether extrahiert, dieser wieder abdestilliert, und das zurückbleibende braune Oel im Vakuum der Destillation unterworfen. Bei 10 mm und 100° C gieng eine farblose, klare Flüssigkeit über, die sich bei näherer Untersuchung als unverändertes Oxychlorphosphin erwies. Das Cyansilber hatte mithin auf das Phosphin nicht eingewirkt.

Selbst durch eine längere Dauer des Erhitzens und Steigerung der Temperatur bis auf 160° C trat keine Reaktion ein.

Auch nach 24stündigem Erhitzen der beiden Agentien in Benzollösung am Rückflusskühler hatte eine Einwirkung nicht stattgefunden.

Ich versuchte nun durch Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre die gewünschte Reaktion herbeizuführen, indem ich allmählich bis auf 250° erhitzte, allein auch hiebei erhielt ich wieder unverändertes Oxychlorphosphin. Je höher die Temperatur gesteigert wurde, desto mehr trat die Bildung eines braunen Harzes auf, das sich der näheren Untersuchung entzog.

Einwirkung von Cyankalium auf Diaethylamin-N-oxychlorphosphin.

10,0 feingepulvertes Kaliumcyanid (etwas mehr als 2 Moleküle) wurden in einem Rundkolben mit Alcohol gemischt und langsam 10,0 (1 Molekül) Diaethylamin-N-oxychlorphosphin zugesetzt. Die Mischung erwärmte sich ziemlich heftig unter Entwicklung von Blausäure und wurde zuletzt zur Vollendung der Reaktion am Rückflusskühler eine Stunde lang gekocht. Dann wurde vom gebildeten Kaliumchlorid abfiltriert und der Alcohol aus dem Wasserbade abdestilliert.

Es hinterblieb eine braungefärbte, dicke Flüssigkeit, die der fraktionierten Destillation im luftverdünnten Raum unterworfen wurde. Bei 145—146° und einem Druck von 75 mm ging eine klare, farblose Flüssigkeit über, die einen schwachen Geruch nach Blausäure zeigte. Ihr spez. Gew. betrug bei 15° C 1,0088.

Gegen Wasser erwies sich dieselbe sehr beständig und wurde auch beim Kochen mit verdünnten Alkalien nicht verändert. In alcoholischer Lösung gab sie mit Silbernitrat keine Reaktion, auch nicht nach dem Glühen mit Kalk.

Wäre die Cyangruppe an Stelle der Chloratome getreten, also ein Körper von der Zusammensetzung $(C_2 H_5)_2$ N-PO $(CN)_2$ entstanden so müsste diese ohne Zweifel durch alcoholisches Kali eliminiert werden, was aber nicht der Fall ist; denn nach längerem Kochen mit alcoholischem Kali, Verdunsten des Alcohols, Zusatz von Wasser und Eisenoxyd- und -oxydulsalz bekam ich nach dem Ansäuern mit Salzsäure keine Berlinerblaureaktion. Dieselbe trat erst beim Behandeln mit metallischem Natrium ein.

Die Vermutung lag also nahe, dass auch der Alcohol an der Reaktion teilgenommen hatte und ein Imidoaether von der Formel

$$O = P \begin{cases} -N(C_2H_5)_2 \\ -OC_2H_5 \\ -C \begin{cases} NH \\ OC_2H_5 \end{cases} \end{cases}$$

entstanden war.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

Stickstoffbestimmung.

0,2021 Substanz lieferten bei einem Barometerstand von 762 mm und einer Temperatur von 13° C 19,8 ccm N entsprechend 11,61% N.

Verbrennung.

0,3126 Substanz gaben 0,5291 CO_2 und 0,2601 H_2O entsprechend 46,16% C und 9,24% H.

Phosphorbestimmung.

0,4139 Substanz gaben 0,1937 $Mg_2P_2O_7$ entsprechend 13,09% P.

Zusammenstellung.

Berechnet:	Gefunden:
N = 11,86%	11,61%
C = 45,76%	46,16%
H = 8,90%	9,24%
P = 13,14%	13,09%

Einwirkung von Cyankalium auf Dipropylamin- und Diisobutylamin-N-oxychlorphosphin.

Die Einwirkung von Kaliumcyanid auf die beiden homologen N-oxychlorphosphine gieng in vollkommen übereinstimmender Weise wie bei der vorherbeschriebenen Verbindung vor sich, ich übergehe daher eine nochmalige Beschreibung der Darstellung dieser Körper.

Die Reaktionsprodukte bildeten auch hier klare, farblose Flüssigkeiten, die in Alcohol, Aether und Benzol leicht löslich sind und von denen die Dipropylamin-Verbindung bei 20 mm und 140° C übergieng und ein spez. Gew. von 0,9925 bei 15° C hatte, während die des Diisobutylamins einen Siedepunkt von 152° bei 20 mm Druck hatte und ein spez. Gewicht von 0,9388 bei 15° C aufwies.

Die Analysen führten zu der Formel

$$O = P \begin{cases} -N(C_3H_7)_2 \\ -OC_2H_5 \\ -C \begin{cases} NH \\ OC_2H_5 \end{cases} \end{cases}$$

Verbrennung:

0,1808 Substanz gaben 0,3291 CO_2 und 0,1482 H_2O entsprechend 49,64% C und 9,11% H

Phosphorbestimmung.

0,4271 Substanz gaben 0,1818 $Mg_2 P_2 O_7$ entsprechend 11,88% P.

Stickstoffbestimmung:

0,1435 Substanz lieferten bei einem Barometerstand von 779 mm und einer Temperatur von 17° C 13,2 ccm = 10,94% N.

Zusammenstellung.

Berechnet:	Gefunden:
C = 50,0%	49,64%
H = 9,47%	9,11%
P = 11,74%	11,88%
N = 10,61%	10,94%

Die Analyse der Verbindung

$$O = P \begin{matrix} - N (C_4 H_9)_2 \\ - OC_2 H_5 \\ - C \begin{matrix} // NH \\ \backslash OC_2 H_5 \end{matrix} \end{matrix}$$

lieferte folgende Zahlen:

Stickstoffbestimmung.

0,2912 Substanz ergaben bei einem Barometerstand von 763 mm und bei einer Temperatur von 13° C 22,8 ccm N entsprechend 9,29% N

Phosphorbestimmung.

0,4868 der angewandten Substanz gaben 0,1787 $Mg_2 P_2 O_7$ entsprechend 10,25 % P.

Zusammenstellung:

Berechnet:	Gefunden:
N = 9,59%	9,29%
P = 10,62%	10,25%

Einwirkuug von Brombenzol und Natrium auf Diaethylamin-N-oxychlorphosphin.

$$O = P \begin{matrix} - N (C_2H_5)_2 \\ - C_6 H_5 \\ - C_6 H_5 \end{matrix}$$

In einem Kolben, der mit einem Rückfluskühler versehen war, und in dem sich ca. 100 ccm wasserfreier Aether befanden, wurden 10 Gramm — etwas mehr als die berechnete Menge (2 Moleküle) in dünne Scheiben zerschnittenes Natrium gebracht. Nachdem der Aether durch das Natrium vollständig getrocknet war, wurde durch das Kühlrohr eine Mischung von 1 Molekül (10 Gramm) Diaethylamin-N-oxychlorphosphin und zwei Molekülen (16,5 gr) Brombenzol zugegossen, und das ganze zwei Tage lang sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit war der Aether braun gefärbt und das Natrium grösstenteils zu einem

blauen Pulver zerfallen. Die aetherische Lösung wurde nun von den festen Bestandteilen getrennt und hinterliess nach dem Verdunsten eine braune harzartige Masse, die sehr schwer zur Krystallisation gebracht werden konnte.

Aus Alcohol, in dem die Masse sehr leicht löslich ist, konnte ich keine Krystalle erzielen, auch nicht aus Benzol, Eisessig oder Aceton. Dagegen konnte ich durch wiederholtes Auflösen in wasserfreiem Aether, Verdunsten und Aufstreichen des Rückstandes auf poröse Thonplatten eine Trennung des Phosphins von den harzartigen Beimengungen herbeiführen. Ich erhielt auf diese Weise farblose Krystalle, die bei 138° schmolzen.

Der in Aether ungelöste Teil wurde von den Natriumrückständen befreit und mit kaltem Wasser gewaschen, so dass Natriumchlorid und Natriumbromid in Lösung giengen, und hiedurch noch eine beträchtliche Menge der Substanz erhalten, die ebenfalls durch Aether gereinigt werden konnte.

Wird die ganze Reaktion durch Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt, so tritt eine derartige Verharzung ein, dass eine Isolierung der beschriebenen Substanz unmöglich wird.

Die Ausbeute an reinem Präparat war sehr gering.

Die Stickstoffbestimmung gab folgendes Resultat:

0,1958 der angewandten Substanz gaben bei einem Barometerstand von 762 mm und einer Temperatur von 12° C 8,8 ccm N entsprechend einem Gehalt an 5,34%.

Berechnet:	Gefunden:
N = 5,13%	5,34%

Danach waren also in dem Diaethylamin N-oxychlorphosphin beide Chloratome durch Phenyl ersetzt:

$$(C_2H_5)_2N - POCl_2 + 2\,C_6H_5Br + 4\,Na = (C_2H_5)_2NPO(C_6H_5)_2 + 2\,NaBr + 2\,NaCl$$

Das Diaethylamindiphenyl-N-phosphinoxyd ist leicht löslich in Alcohol, Eisessig, Benzol und Aceton, etwas schwieriger in Aether, und nur schwer löslich in kochendem Wasser. Die wässerige Lösung reagiert vollkommen neutral.

Beim Kochen mit koncentrierter Salzsäure wird es gelöst, und aus dieser Lösung scheiden sich beim Erkalten und Verdünnen mit Wasser kleine Nadeln von Diphenylphosphinsäure aus mit einem Schmelzpunkt von 190° C. Das Filtrat giebt nach dem Eindampfen auf Zusatz von Kalilauge einen sehr deutlichen Geruch nach Diaethylamin.

Diese Zersetzung erfolgt nach der Gleichung:

$$(C_2H_5)_2NPO(C_6H_5)_2 + HCl + H_2O = (C_2H_5)_2NH_2Cl + C_6H_5)_2PO.OH.$$

Auch beim Kochen mit koncentrierter Kalilauge tritt diese Zersetzung ein, indem Diaethylamin entweicht und nach dem Uebersättigen mit Salzsäure wieder die Nädelchen von Diphenylphosphinsäure ausfallen.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Landesuniversität Rostock auf Anregung und unter Leitung des Hrn. Prof. **Dr. A. Michaelis** ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, diesem meinem hochverehrten Lehrer für das lebhafte Interesse, das er stets meiner Arbeit entgegenbrachte, und für die freundliche und wirksame Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.